

焦油裂解催化剂的制备方法及其在燃料电池尾气循环中的应用

杨雨霖

中国石油大学（华东），山东 青岛 266580

DOI:10.61369/ME.2025040018

摘 要： 焦油组分在燃料电池尾气循环中易造成积碳与性能衰减，需构建具高活性与稳定性的高温催化裂解体系。文章以白云石与橄榄石为载体，采用浸渍-焙烧法负载 Ni-Fe-Ce 多金属组分，并引入 La 与 W 助剂，调控煅烧与还原条件，形成高分散度与热稳定性的 MgO-NiO 固溶体结构。裂解性能测试以甲苯、萘为模型物，评估温度、水碳比与空速等对转化率与产气构成的影响，结合表征揭示 Fe 缓解 Ni 硫中毒、Ce 稳定晶粒、La 抑制积碳的协同机制。在燃料电池尾气模拟系统中，催化剂实现 $\geq 95\%$ 焦油转化率，富氢气体回收用于阳极再利用，有效降低系统碳沉积与能量损失，提升整体运行效率与寿命。

关 键 词： 焦油裂解；Ni-Fe-Ce 催化剂；燃料电池；尾气循环；抗硫性能

Preparation Method of Tar Cracking Catalyst and Its Application in Fuel Cell Tail Gas Circulation

Yang Yulin

China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580

Abstract： Tar components in fuel cell tail gas circulation can easily cause carbon deposition and performance degradation, requiring the construction of a high-temperature catalytic cracking system with high activity and stability. In this paper, dolomite and olivine are used as supports, and the impregnation-roasting method is employed to load Ni-Fe-Ce multi-metal components. Additionally, La and W additives are introduced to adjust the calcination and reduction conditions, forming a MgO-NiO solid solution structure with high dispersion and thermal stability. The cracking performance test uses toluene and naphthalene as model compounds to evaluate the effects of temperature, water-to-carbon ratio, and space velocity on conversion rate and gas production composition. Characterization is combined to reveal the synergistic mechanism of Fe alleviating Ni sulfur poisoning, Ce stabilizing grain size, and La inhibiting carbon deposition. In the fuel cell tail gas simulation system, the catalyst achieves a tar conversion rate of $\geq 95\%$, and the recovered hydrogen-rich gas is reused in the anode, effectively reducing system carbon deposition and energy loss, and improving overall operating efficiency and lifetime.

Keywords： tar cracking; Ni-Fe-Ce catalyst; fuel cell; tail gas circulation; sulfur resistance performance

引言

燃料电池在分布式能源系统中的应用日益广泛，但其阳极尾气中残余的焦油类有机物在高温环境下易引发积碳，并毒化电极材料。焦油源主要来自气化、热解粗燃气及一些焦油模型化合物（如苯、甲苯、萘等），由于焦油裂解是实现尾气净化与资源回收的关键环节，因此对催化剂的热稳定性、抗中毒能力和长期结构完整性提出了更高要求。目前，有关焦油催化转化的文献很多，主要涉及到的催化剂有天然矿石（白云石、橄榄石等），传统贵金属催化剂虽然具备一定活性，但由于成本高、易失活，难以满足实际工况下对高效裂解性能的持续需求。基于廉价天然矿物构建多金属协同催化体系，在提升反应活性的同时增强抗硫与抗积碳能力，为燃料电池尾气的高温裂解与循环再利用提供了可行的技术方向。

一、催化剂设计与制备方法优化

（一）载体选择与处理

以白云石和橄榄石为原料载体，利用其结构中天然含有的 Mg 和 Ca 元素，在高温条件下可转化形成碱性氧化物相，有利于后续金属物种的分散与稳定。载体经 850℃ 焙烧处理，有效去除杂质和有机残留，提升比表面积和孔隙结构，增强负载层的附着性与界面活性。经过 SEM 观察，处理后载体表面呈现多级孔隙和粗糙层状结构，有利于金属盐溶液的渗入与均匀沉积，为形成高活性催化相提供基础^[1]。

（二）多金属组分负载与助剂协同调控

采用等体积浸渍法将 Ni、Fe、Ce 多金属组分均匀分布于载体表面，Fe 作为 Ni 的结构调控组分可缓解硫中毒，Ce 的氧化还原循环特性有助于形成氧空位通道，提高裂解中间物的迁移能力。La 的弱碱性氧化物相覆盖于催化相表面，延缓积碳沉积速率，W 的引入改善了金属间电子分布并抑制高温烧结趋势。热处理后形成的 MgO-NiO 固溶体结构，在载体表面形成稳定的金属氧化物分散相，提升热稳定性与反应活性分布均匀性。XPS 分析表明，Ni²⁺ 与 Ce⁴⁺ 之间存在电子转移现象，增强了金属之间的界面协同作用，有助于反应中间体的快速转化。

（三）煅烧与还原工艺优化

催化剂在 750 - 900℃ 煅烧温度范围内进行结构调控，XRD 结果显示在 850℃ 附近形成的 NiO-MgO 固溶体具有晶格畸变效应，利于增强金属-载体间相互作用。还原气氛控制在 H₂/N₂ 比例 1:4 时可实现 Ni 与 Fe 的还原态分布平衡，促进活性中心表面暴露并维持稳定粒径分布。TPR 与 TEM 结果表明还原态金属相粒径控制在 8 - 12 nm 之间，体系表现出良好的抗硫中毒、积碳抑制和高温抗烧结能力，在后续焦油裂解过程中的反应稳定性得以保障。机械强度测试结果显示样品在多次热冲击与振动加载后仍保持结构完整，满足燃料电池尾气处理装置的长期运行要求。

二、焦油裂解性能评价与协同作用机理探析

（一）模型焦油裂解反应性能测试

固定床微反应装置内填充 1.5 g 筛分后催化剂样品，模型焦油选用甲苯和萘，气化后以 N₂ 作为载气送入反应区，温度设置为 700 - 850℃，空速控制在 300 - 1200 h⁻¹，水碳比调节范围为 0.5 - 1.5。在不同反应条件下采集气体产物，利用 GC-FID 与 GC-TCD 联合分析甲烷、氢气、一氧化碳及 C₂₊ 组分，量化裂解率与氢气产率^[2]。

为比较各操作参数对裂解行为的影响，测试结果汇总并绘制为图1，图1显示随着温度升高，甲苯和萘的裂解率持续提升，在800℃时达到峰值，均超过91%；水碳比从0.5增加至1.5时，H₂产率提升明显，H₂/CH₄摩尔比由1.6升至2.3，反映水蒸气参与促进碳种转化并提升产氢选择性。空速增大会使气体停留时间缩短，反应转化程度略有下降，但气相选择性维持较优状态。热重分析表明，水碳比1.2以上可显著抑制积碳形成。重复反应测试显

示，该催化体系经5次循环后活性保持率高于97%，表现出良好反应稳定性。

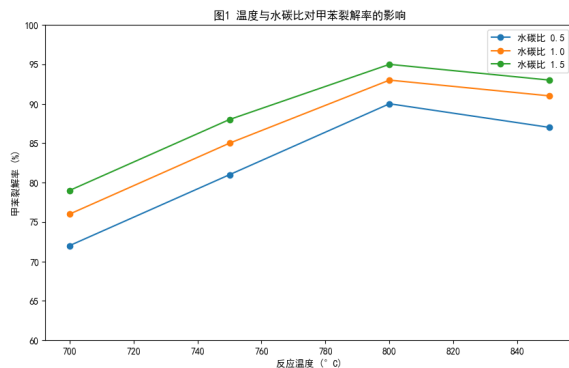


图1 温度与水碳比对甲苯/萘裂解性能的影响

（二）金属组分协同机理分析

在 Ni 基催化剂中引入 Fe 元素后，裂解反应在含硫条件下表现出更高的稳定性。为定量评估 Fe/Ni 比例对抗硫能力的影响，设定尾气中 H₂S 浓度为 500 ppm，考察不同 Fe 掺杂比例下的焦油裂解效率。图2结果显示 Fe/Ni 摩尔比分别为 0.0、0.1、0.2、0.3 与 0.4 时，裂解率由 58% 上升至 87%，Fe 含量过高时略有下降，最佳掺杂比例约为 0.3。XPS 分析确认 Ni 2p 峰位移动，表明 Fe 降低 Ni 对 S 的电子亲和力，TEM 图像显示表面形成纳米级 Ni-Fe 固溶结构，有效延缓硫中毒速率。

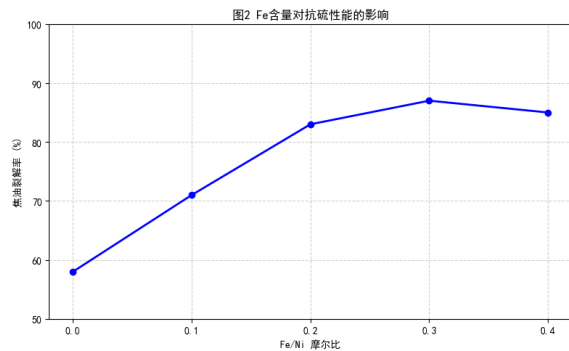


图2 Fe 含量对抗硫性能的影响

Ce 作为氧化还原助剂，增强了催化剂氧迁移能力和晶粒结构稳定性。TPR 曲线中低温还原峰前移，指示 Ce 引入降低 NiO 还原能垒，有利于在反应中维持活性相的动态再生。HRTEM 观察到 CeO₂ 与 NiO 之间形成紧密晶界结构，O 1s 谱图中高能态吸附氧比例提高，表明催化剂在富氧环境下具备强氧迁移能力，可有效清除中间碳种并降低积碳速率。

La 的存在在催化剂表面生成稀土氧化物覆盖层，干扰石墨化碳链生长路径。Raman 光谱中 D/G 强度比从 1.42 下降至 0.94，碳物种氧化温度由 610 °C 降至 465 °C，表明碳结构由稳定石墨碳转向非晶态或弱结合碳。SEM 分析显示，La 引入后表面以非定向颗粒碳为主，结合 TGA 数据确认其易于在反应气氛中氧化清除。为系统归纳不同组分对催化剂结构与积碳行为的调控作用，将相关参数列于表1。数据表明，Ni-Fe-Ce-La-W 多金属协同体系晶粒尺寸最小、比表面积最大、积碳率最低、碳氧化温度最低，具明显协同强化效应。

表1 多金属掺杂对催化剂结构参数与积碳行为的影响

催化剂体系	NiO 晶粒尺寸 (nm)	比表面积 (m ² /g)	积碳率 (wt%)	Raman D/G 强度比	碳氧化温度峰位 (°C)
Ni	21.3	47.2	8.4	1.42	610
Ni-Fe	15.6	52.8	6.1	1.33	575
Ni-Fe-Ce	12.9	61.5	4.5	1.18	528
Ni-Fe-Ce-La	11.4	66.7	3.2	1.06	493
Ni-Fe-Ce-La-W	9.7	68.9	2.7	0.94	465

三、燃料电池尾气循环应用验证

(一) 催化剂集成系统构建与工况设置

催化剂模块设计基于燃料电池阳极尾气净化与富氢回收需求，构建集成式在线裂解装置，系统核心结构包括进气控制、催化床层、产气回收与热管理单元。催化床反应区为316L不锈钢筒体，长度450 mm，内径25 mm，内部填充量为5.0 g 催化剂，粒径为20 - 40 目，采用双端限位结构保持气体稳定分布。上游气体成分采用模拟燃料电池运行尾气，包括 H₂ (15 vol%)、CH₄ (10 vol%)、CO (3 vol%)、CO₂ (10 vol%)、H₂O (15 vol%)、N₂ (平衡) 及焦油模型物甲苯或萘 (浓度约500 ppm)，使用蒸汽加热器与尾气混合器保证高温高湿尾气成分一致^[3]。

操作温度设定为800℃，催化床区温差控制在±5℃，空速设定为300 h⁻¹，对应工况下保证尾气在床层内反应时间约为12秒，有效模拟实际电池尾气通量。系统搭载热电偶与在线红外气体分析模块，监测裂解产物中H₂、CO、CH₄、CO₂与未反应焦油组分含量，并与高温预冷系统配合，控制回流气体温度不超过150℃以适配燃料电池阳极入口要求。整体系统构建结构示意图见图3，系统稳定运行前预热阶段通入N₂吹扫30分钟，切换至模拟尾气后，在10分钟内温度与气体成分达到平衡。为评估催化反应稳定性，反应持续运行时间设定为100小时，周期性采样分析焦油残留与氢气含量变化，并同步记录系统背压、电池阳极气循环压力与温度。

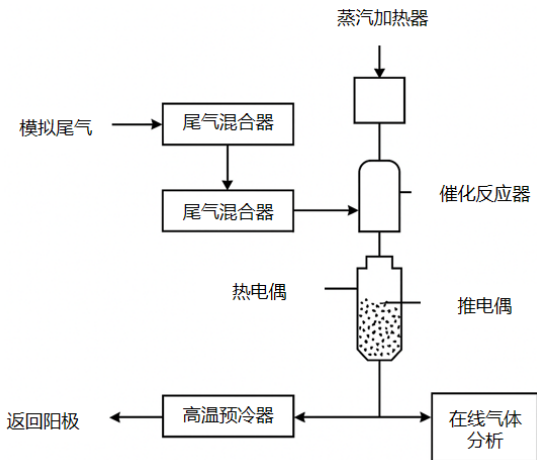


图3 催化剂在燃料电池尾气净化-回用系统中的布置结构

(二) 应用性能测试与系统反馈分析

实验结果表明，Ni-Fe-Ce-La-W多金属协同催化剂在800℃、空速300 h⁻¹条件下表现出稳定的焦油裂解活性。在模拟燃料电池尾气中连续运行100小时期间，焦油转化率始终保持在95%以上，裂解产物中未检测到冷凝相焦油残留，产气稳定，未出现副反应逸出组分^[4]。H₂浓度从初始的17.2 vol%上升至18.0 vol%，CH₄浓度逐步下降，表明甲烷转化过程有效进行，提升了气体的氢能密度。为展示反应过程中的稳定性变化趋势，焦油转化率与氢气浓度在不同运行时间下的动态数据见图4。该催化体系在长时间运行下裂解性能与产氢能力无明显衰减，焦油转化率波动范围控制在±0.3%以内，氢气浓度保持稳定爬升，说明催化床层无中毒失活现象，Ni活性相在多金属协同作用下得到动态稳定。

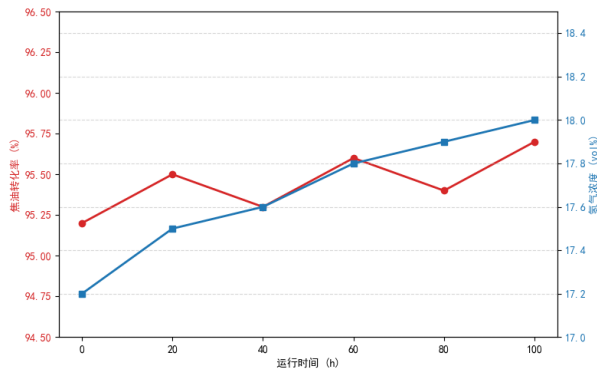


图4 连续运行条件下焦油转化率与氢气浓度变化曲线

系统运行结束后，催化剂样品经热重分析表明积碳量为2.7 wt%，显著低于未经处理尾气系统中的7.2 wt%。Raman分析中D/G强度比低于1.0，碳种以非石墨化为主；碳氧化温度峰位在465℃，属于易氧化清除的弱结合碳，未形成阻塞性结构。反应器结构经检视无烧结脱落或床层粉化，阳极气路径压降无明显变化，验证该系统在气体流动性与热力耦合稳定性方面表现良好。

富氢气体经过热交换冷却至150℃以下后被引入阳极回流通，重新参与电化学反应过程，燃料利用率由63%提升至82%。发电过程极化曲线分析表明阳极电压衰减速率由原本的0.62 V/100 h降低至0.38 V/100 h，反映阳极催化层中碳沉积速率明显下降，有效提升了电池运行寿命。发电效率相对提升约4.8%，能量损失大幅减少，系统整体能效结构得到优化。为进一步归纳该集成系统在尾气处理与燃料电池响应中的关键性能变化，表2列明转化效率、氢回收、积碳指标、电压衰减与发电效率等技术参数，与未加催化剂条件形成对比，展现出显著性能提升。表中数据显示，加装裂解催化剂后，单位发电下的焦油处理能耗下降超过65%，阳极碳沉积量超过60%，尾气中焦油未转化残留显著减少。

表2 催化剂尾气处理系统运行性能与电池响应对比

项目	未加催化剂系统	加催化剂处理系统
焦油转化率 (%)	< 30	≥ 95
氢气回收浓度 (vol%)	14.8	18
阳极氢气利用率 (%)	63	82
系统发电效率提升幅度 (%)	—	4.8
阳极碳沉积量 (wt%)	7.2	2.7

阳极电压衰减速率 (V/100h)	0.62	0.38
积碳碳氧化温度峰位 (°C)	610	465
尾气处理能耗占比 (%)	9.6	3.1
单位发电焦油处理成本 (元 /kWh)	0.045	0.026

四、结语

本文构建了基于白云石与橄榄石的 Ni-Fe-Ce-La-W 多金属催化剂体系，形成了高分散度的 MgO-NiO 固溶体结构，在 850℃

热处理与优化还原气氛下展现出良好的热稳定性与抗烧结能力。固定床实验表明，该催化剂在甲苯与萘裂解中实现超过 91% 的转化率，H₂/CH₄ 比提升显著，协同组分有效缓解 Ni 硫中毒、增强晶粒稳定性并抑制积碳生成。在燃料电池尾气集成测试中，催化剂稳定运行 100 小时，焦油转化率高于 95%，富氢产物成功回流阳极，阳极碳沉积减少 62%，系统效率提升 4.8%。该研究验证了该催化剂在燃料电池尾气循环场景中的高效性与可持续性，为构建洁净氢能体系提供催化材料方案与系统集成路径。

参考文献

[1] 孟德昌, 赵渊, 张亚青, 等. 煤焦油裂解催化剂制备及催化裂解特性 [J]. 洁净煤技术, 2023, 29(02): 139–148.

[2] 陈文轩, 刘鹏, 李学琴, 等. 生物质焦油催化裂解催化剂的研究进展 [J]. 林产工业, 2022, 59(03): 41–48.

[3] 王聪哲, 许桂英. 天然非均相焦油裂解催化剂研究进展 [J]. 现代化工, 2018, 38(12): 34–38+40.

[4] 翟建荣, 张艳敏, 莫文龙, 等. 制备方法对煤焦油模型化合物裂解催化剂 Ni/Al₂O₃ 结构及性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2018, 46(09): 1063–1073.